

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 16/27 (2006.01)

C23C 16/515 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03134294.9

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237201C

[22] 申请日 2003.6.13 [21] 申请号 03134294.9

[71] 专利权人 西安工业学院

地址 710032 陕西省西安市西安金花北路 4 号

[72] 发明人 蔡长龙 吴玲玲 弥 谦 杭凌侠

苏俊宏 权贵秦 徐均琪 潘永强

朱 昌 严一心

审查员 张 莉

[74] 专利代理机构 陕西电子工业专利中心

代理人 程晓霞

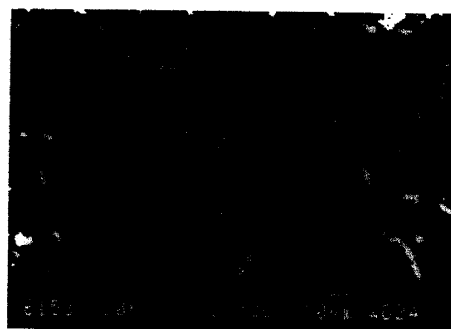
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

类金刚石薄膜对钛镍合金的表面改性方法

[57] 摘要

本发明提供一种类金刚石薄膜对钛镍合金的表面改性技术，钛镍合金是较好的人体生物功能材料，在牙科，整形外科等方面广泛应用。但作为植入人体的材料，又存在离子释放，污染组织，引发不良反应等问题。类金刚石薄膜硬度高，有良好生物相容性及润湿性。本发明采用脉冲真空电弧离子源对钛镍合金基片镀制类金刚石薄膜，镀制前对合金基片进行预处理。首先用混合液、超声波以及氩离子源清洗、过滤电弧钛离子源高压加热和镀钛，然后在钛镍合金上镀制一定脉冲的类金刚石薄膜，在其表面制备出与基片结合牢固性好、摩擦系数小、耐磨损、硬度高的类金刚石薄膜。成功地解决了膜厚大于 $1\mu\text{m}$ ，且结合牢固的问题，此表面改性技术工艺简单，成本低廉，是钛镍合金表面改性非常适用的表面改性技术。



1、一种类金刚石薄膜对钛镍合金的表面改性方法，其特征在于：采用脉冲真空电弧离子源对钛镍合金基片镀制类金刚石薄膜，在镀制类金刚石薄膜前对钛镍合金基片进行基片表面活化和镀过渡层的预处理，脉冲真空电弧离子源的主要参数有主回路电压 100V~300V、脉冲频率 1Hz~3Hz、基片距离 240mm~300mm、沉积脉冲数 4000~10000 个，基片表面活化和镀过渡层的预处理包括基片放进真空室前，用无水乙醇与乙醚的体积比为 3:1 的混合液清洗基片、超声波清洗基片，放进真空室后用氩离子源清洗基片，然后采用过滤电弧钛离子源 800V 高压加热，进行镀钛，镀钛时间控制在 10 s~80 s。

2、根据权利要求 1 所述的表面改性方法，其特征在于：

具体做法和步骤如下：

(1) 在基片放进真空室前，先将钛镍合金基片用无水乙醇与乙醚的体积比为 3:1 的混合液擦净，再用功率为 500W 超声波清洗 15 min~30min，清洗后马上放入真空室中选定位置；

(2) 当真空室真空度到达 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ~ $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，充入氩气，使真空度降为 $1.1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ~ $1.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，打开清洗离子源，所加电压为 4kV，清洗时间为 20 min~40min，关闭清洗离子源和氩气；

(3) 打开过滤电弧钛离子源，使用高压 800 V，电流 75A，基片旋转加热和镀钛时间为 30 s~45s，关闭过滤电弧钛离子源；

(4) 打开脉冲真空电弧离子源，调节好主回路电压、脉冲频率参数，镀制 5000~7000 个脉冲的类金刚石薄膜，保持 30min 后取出。

类金刚石薄膜对钛镍合金的表面改性方法

技术领域

本发明涉及薄膜沉积技术领域，进一步讲是涉及钛镍合金表面改性技术领域，具体是一种类金刚石薄膜对钛镍合金的表面改性的方法。

背景技术

钛镍形状记忆合金具有优良的力学性能、重量轻、无磁性、抗疲劳、耐磨损、抗腐蚀、形状记忆恢复率高、生物相容性好、生物蜕变性低，高的疲劳强度、断裂强度、冲击韧性、抗弯强度等优点，是目前唯一用作生物医学材料的形状记忆合金，也是所有形状记忆合金中研究得最全面、记忆性能最强的合金材料。

钛镍形状记忆合金具有独特的形状记忆功能，即在低温下（0~5℃）可随意变形，当温度升高至人体温度（37℃）时，它便可自行恢复至设定的形状，同时产生一适当的形状恢复力，这便给医疗领域的诸多方面提供了良好的应用前景。与传统的外科植入材料（如不锈钢、钴铬合金、钛及钛合金等）相比，具有优良的生物相容性和低生物蜕变性，从而可安全地植入人体，钛镍形状记忆合金的弹性模量与人骨较为接近，在37℃时仅为316L不锈钢的1/4，这可进一步降低其应力遮挡作用，是非常理想的人体生物功能材料，在牙科，整形外科，医疗器具等方面具有广阔的应用前景。

国际学术界经过大量的生物相容性实验后，开始利用钛镍形状记忆合金在设定温度（如人体温度）下对其形状的记忆功能，将其应用于骨科内固定器械。钛镍形状记忆合金制成的骨科器械具有以下优点：人为损伤小、生物相容性优良、低生物蜕变性、理化性能优良、操作简单、愈合周期缩短、体积小、适用范围大。

但作为医用合金的主要缺点是不具有生物活性，植入体内后被一层包裹性纤维所包绕，难于和组织形成牢固的结合，同时，它在生理环境中的腐蚀及由此而导致的金属离子和副产物释放，会对机体造成不利影响。此外，在硬组织修复的一些临床应用中，它的摩擦系数不良和硬度欠佳也是不足之处。由于这些问题主要集中在表面。因此，除进一步优化材料的整体性质外，可通过离子注入、表面涂层等技术进行表面改性。这是目前医用合金研究的一个重要方向。另一方面，钛及钛合金表面易发生氧化，生成氧化膜TiO₂，该膜在摩擦接触中不耐磨而发生剥落，剥落下来的氧化物又加速关节表面的磨粒磨损，大量金属离子聚集在关节附近引起异常的生物化学反应，导致关节无菌松动而失效。作为关节材料的钛合金必须表面改性，改善其生物摩擦学性能。

而且, 钛镍合金中的镍离子易对人体致癌, 因此人们对 Ni 离子持慎重态度。国外学者在体外细胞培养中观察到 Ti6Al4V 生物相容性不如类金刚石薄膜, 并怀疑与 Ti 离子的释放有关。钛有毒, 会引起各种神经性紊乱, 它的大量磨屑会污染周围组织, 引发不良生化反应。这些都限制了钛镍合金在医学领域中的应用。为了使钛镍合金在医学领域中有更广泛的应用, 就要对钛镍合金进行表面改性。

众所周知, 金刚石具有极其优异的性质, 而类金刚石薄膜的性质接近或达到天然金刚石, 主要表现在: 类金刚石薄膜具有良好的力学性质, 硬度高, 接近天然金刚石, 耐磨且摩擦系数低, 具有良好的抗磨粒磨损性能; 类金刚石薄膜的表面能较低, 具有良好的润湿性和较好的扩散阻挡层性质; 类金刚石薄膜耐腐蚀性好; 类金刚石薄膜具有优良的热导性, 耐热冲击; 类金刚石薄膜具有良好的化学稳定性和生物相容性, 在国外已成功地用作人造心脏中的血容性保护层, 展示了其在生物工程方面的应用前景。此外, 类金刚石薄膜较好的扩散阻挡层性质、制备工艺简单、实用性好, 使它作为种植材料具有广泛的应用前景。如果在钛及其合金表面沉积类金刚石薄膜可以改善其表面性能。

在医用材料表面上沉积类金刚石薄膜受到生物医学工业逐渐重视的原因是: 硬的类金刚石薄膜可作为外科仪器、器械的保护膜; 可充当接触部分和浸泡的植入体; 作耐体液腐蚀的保护膜; 提高耐磨性; 半永久部分(如心脏瓣膜、关节、人工晶体、牙等)的保护膜。

用镀膜技术对钛镍合金进行表面改性, 是目前医用合金研究的一个重要方向。《材料研究学报》2001 年 No.4 有一篇题为《Ti6Al4V/DLC 系人工心脏瓣膜功能梯度材料的热应力计算》的文章和《航天工程与医学工程》2001 年 No.4 上的《类金刚石碳膜/Ti6Al4V 钛合金梯度材料的生物摩擦学性能研究》一文所披露的均是采用类金刚石薄膜进行表面改性的研究。这些研究都是在医用材料表面上沉积类金刚石薄膜的有效研究, 但均是在钛及不锈钢上采用射频放电等离子体化学气相沉积法制备了类金刚石薄膜, 由于他们采用的是化学气相沉积法, 沉积时有碳氢化合物气体参与, 使薄膜中含有氢, 而氢的含量是随着时间的变化而变化的, 从而使薄膜性能不稳定。目前国内还没有利用这一技术镀制类金刚石膜对钛及钛合金进行表面改性的。国外对类金刚石膜、钛镍形状记忆合金、真空电弧离子镀技术的研究起步都比较早, 取得了许多成果。目前, 从查阅国外专利来看, 还没有在钛镍合金上镀制类金刚石膜的记录, 更没有利用脉冲真空电弧离子镀技术镀制类金刚石膜对钛及钛合金进行表面改性的报导。

在表面改性技术中, 一般的金属表面涂镀改性技术是给基片清洗后, 采用加热器对基片加热, 加热温度不够高(200°C 左右), 从而很难在钛镍合金基片和类金刚石薄膜之间形成伪扩散层和 TiC 过渡层, 从而使膜基结合性能差, 而且薄膜

表面形貌差。

由于采用脉冲真空电弧离子镀技术镀制的类金刚石膜内应力大，要在钛镍合金上镀制厚度较大的类金刚石膜非常困难，而作为耐磨保护涂层的类金刚石膜厚度要求大于1微米，因为膜厚增加，从而出现了沉积薄膜的牢固度问题。

本发明的发明人近年来一直从事有关用类金刚石薄膜对钛镍合金进行表面处理的研究，为了获得牢固性好、硬度高、摩擦系数小、耐磨损的类金刚石薄膜，作了大量的工艺研究，最终采用在脉冲真空电弧离子源镀制类金刚石薄膜前对钛镍合金基片进行特殊的预处理后，获得了成功。

发明内容

本发明的目的是在钛镍合金上镀制类金刚石薄膜进行表面改性的方法，提供一种使类金刚石薄膜厚度超过1 μm ，而且与基片的牢固性好、摩擦系数小、耐磨损、硬度高。而且使本表面改性方法工艺简单、易行、适用于实际工业生产的需要的类金刚石薄膜对钛镍合金的表面改性方法。

下面结合附图对本发明作详细说明。

本发明的实现是采用脉冲真空电弧离子源对钛镍合金基片，见图1，镀制类金刚石薄膜，在镀制类金刚石薄膜前对钛镍合金基片进行基片表面活化和镀过渡层的预处理。

采用脉冲真空电弧离子源镀制类金刚石薄膜，由于不需要氢及其它含氢化合物，所以可以保证膜层中不含氢；镀制前进行基片表面活化和镀过渡层的预处理可以进一步确保膜层与基底的牢固结合。钛镍合金基片经过预处理后镀制的类金刚石薄膜厚度可超过1 μm ，而且牢固性好、硬度高、摩擦系数小、耐磨损。

本发明的实现还在于采用脉冲真空电弧离子源在钛镍合金基片上镀制类金刚石薄膜，主要参数有主回路电压100V~300V、脉冲频率1Hz~3Hz、基片距离240mm~300mm、沉积脉冲数4000~10000个。通过不断试验，得出适合在钛镍合金基片表面镀制类金刚石薄膜的工作参数。

本发明的实现还在于基片预处理包括放进真空室前，用无水乙醇与乙醚的体积比为3:1的混合液清洗基片、超声波清洗基片，放进真空室后用氩离子源清洗基片，用氩离子清洗源进行轰击、清洗，使基片表面得到清洁和活化；然后采用过滤电弧钛离子源高压加热及镀钛一定时间。可控制在10s~80s。

由于采用过滤电弧钛离子源高压对基片加热、镀钛，使基片温度急剧上升。使各种离子和高能中性粒子流以较高能量轰击工件表面，即可形成伪扩散层，提高膜层与基体的结合力，还可以改变膜层组织结构及性能，进一步细化晶粒。但所加偏压不可以太高，否则会对基体表面产生刻蚀，令膜层质量下降且沉积速度也降低。此时再镀制类金刚石薄膜，会在高温的情况下生成TiC过渡层，从而形

成了 Ti-TiC-DLC 膜层, 可以达到增强膜基结合力的作用, 而且镀钛后使薄膜的表面形貌变好, 通过镀制前与镀制后的扫描显微镜照片的对比明显可见, 如图 1 和图 2。一般的金属表面涂镀改性技术是给基片清洗后, 采用加热器对基片加热, 加热温度不够高(200°C 左右), 从而很难在钛镍合金基片和类金刚石薄膜之间形成伪扩散层和 TiC 过渡层, 从而使膜基结合性能差, 而且薄膜表面形貌差。

本发明的实现还在于采用脉冲真空电弧离子源镀制类金刚石薄膜前对钛镍合金基片的具体做法和步骤如下:

(1) 在基片放进真空室前, 先将钛镍合金基片用无水乙醇与乙醚的混合液(乙醇与乙醚的体积比为 3:1)擦净后, 再用超声波(功率为 500W)清洗 15 min~30min, 清洗后马上放入真空室中选定位置。

(2) 当真空室真空度到达 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ~ $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时, 充入氩气, 使真空度降为 $1.1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ~ $1.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$, 打开清洗离子源, 所加电压为 4kV, 清洗时间为 20 min~40min, 关闭清洗离子源和氩气。

(3) 打开过滤电弧钛离子源, 使用高压 800V, 电流 75A, 基片旋转加热和镀钛时间为 30 s~45s, 关闭过滤电弧钛离子源。

(4) 打开脉冲真空电弧离子源, 调节好主回路电压、脉冲频率等参数, 镀制 5000~7000 个脉冲的类金刚石薄膜, 保持 30min 后取出。即可得到本发明中对钛镍合金表面进行改性的性能优良的一类金刚石薄膜。

本表面改性方法工艺简单、易行, 而且成本低廉、适用于大规模的工业生产。

对按照以上基片预处理后镀制的类金刚石薄膜进行测试, 具体结果如下:

膜层厚度: 大于 $1.12 \mu\text{m}$

牢固性: 用脱脂棉蘸混合液擦试和用上海牌摩擦棒摩擦薄膜, 膜层不脱落;

类金刚石薄膜复合硬度: 超过 HV1200 (未镀前的硬度是 HV280~300);

类金刚石薄膜摩擦系数: 0.08~0.13 之间(未镀前的摩擦系数为 0.22);

磨损试验: 采用 5N 的载荷, 陶瓷球转速为 120rpm, 7000 转之后仍未被磨损。参见图 2。

实践证明, 采用此镀前基片预处理技术, 可以在钛镍合金基片表面获得性能优良的一类金刚石薄膜。

本发明已对一些企业和厂家提供的样品如图 3, 进行了实验室镀制, 反映很好。

作为人体生物功能材料, 本发明有很广的应用前景。

本发明经过大量的实验研究和理论分析, 研究了科学的制备工艺, 采用脉冲真空电弧离子源对钛镍合金基片镀制类金刚石薄膜, 从而得到了厚度能够超过 $1 \mu\text{m}$, 而且牢固性好、硬度高、摩擦系数小、耐磨损的一类金刚石薄膜。综合起来,

本发明所提供的在钛镍合金上镀制类金刚石薄膜进行表面改性的方法具有以下优点：膜基结合牢固，薄膜的表面形貌好；薄膜厚度可超过 $1\mu\text{m}$ ，而且牢固性好、硬度高、摩擦系数小、耐磨损。工艺简单、易行，而且成本低廉、适用于大规模的工业生产。

附图说明

图 1 为本发明的钛镍合金未处理进行镀制的类金刚石薄膜的 SEM 照片。

图 2 为本发明的钛镍合金经过镀前预处理后进行镀制的类金刚石薄膜的 SEM 照片。

具体实施方式

实施例：

选用的钛镍合金基片为边长 10mm 的正方形，厚度为 1mm。

具体镀制工艺及步骤如下：

(1) 在基片放进真空室前，先将钛镍合金基片用无水乙醇与乙醚的混合液（乙醇与乙醚的体积比为 3:1）擦净后，再用超声波(功率为 500W)清洗 20min，清洗后马上放入真空室中，距离阴极表面 270mm。

(2) 当真空室真空度到达 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ ~ $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ 时，充入氩气，使真空度降为 $1.3\times 10^{-1}\text{Pa}$ ，打开清洗离子源，所加电压为 4kV，清洗时间为 20min，关闭清洗离子源和氩气。

(3) 打开过滤电弧钛离子源，使用高压 800V，电流 75A，基片旋转加热、镀钛时间为 35s，关闭过滤电弧钛离子源。

(4) 打开脉冲真空电弧离子源，调节主回路电压 250V、脉冲频率 1Hz 等参数，镀制 6000 脉冲的类金刚石薄膜，保持 30min 后取出。

测试结果为：

膜层厚度： $1.12\mu\text{m}$

牢固性：用脱脂棉蘸混合液擦试和用上海牌摩擦棒摩擦薄膜，膜层不脱落；

类金刚石薄膜复合硬度：HV1356；

类金刚石薄膜摩擦系数：0.11；

磨损试验：采用 5N 的载荷，陶瓷球转速为 120rpm，7000 转之后仍未被磨损。

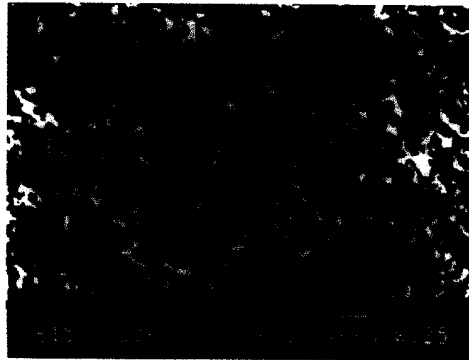


图 1

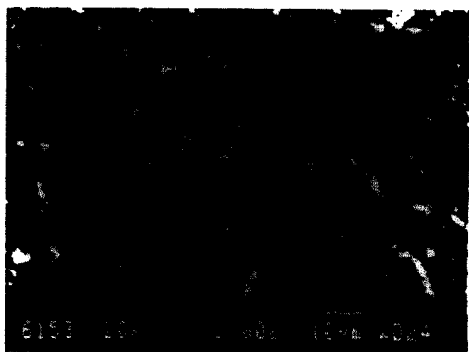


图 2

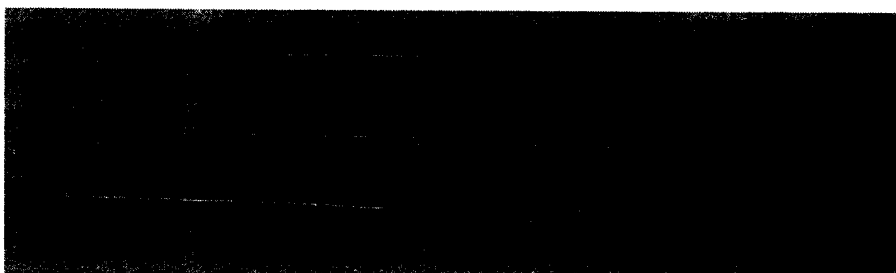


图 3